

51

Int. Cl. 2:

F 25 J 1-00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 40 215 A1

11

Offenlegungsschrift 24 40 215

21

Aktenzeichen:

P 24 40 215.1

22

Anmeldetag:

22. 8. 74

43

Offenlegungstag:

4. 3. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zum Verflüssigen und Unterkühlen eines tiefsiedenden Gases

71

Anmelder:

Linde AG, 6200 Wiesbaden

72

Erfinder:

Pocrnja, Anton, Dipl.-Ing., 8000 München

DT 24 40 215 A1

BEST AVAILABLE COPY

⊕ 2. 76 609 810/132

10/60

(H 823)

H 74/048

La/p

21.8.74

Verfahren zum Verflüssigen und Unterkühlen
eines tiefsiedenden Gases

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verflüssigen und Unterkühlen eines tiefsiedenden Gases durch Kühlung mit in mehreren Kältekreisläufen geführten Kältemitteln.

Es ist bereits ein Verfahren zum Verflüssigen und Unterkühlen von Erdgas bekannt geworden, bei dem das Erdgas im Wärmeaustausch mit einem Propankreislauf gekühlt und im Wärmeaustausch mit einem Gemischkreislauf verflüssigt und unterkühlt wird. Innerhalb des Propankreislaufes wird Propan verdichtet, verflüssigt und in drei Stufen entspannt. Nach jeder Entspannungsstufe wird ein Teil des Propanes gegen Erd-

609810/0132

gas und das Mehrkomponentengemisch des Gemischkreislaufes verdampft wodurch das Erdgas vorgekühlt und das Mehrkomponentengemisch, das im wesentlichen aus Stickstoff, Methan, Äthan und Propan besteht, partiell kondensiert wird. Das partiell kondensierte Mehrkomponentengemisch wird daraufhin einer Phasentrennung unterzogen. Die hierbei anfallende flüssige Fraktion wird unterkühlt, entspannt und gegen sich verflüssigen- des Erdgas, gegen die bei der Phasentrennung anfallende gasförmige Fraktion, die sich bei diesem Wärmeaustausch ebenfalls verflüssigt, und gegen sich selbst, wodurch die Unterkühlung erfolgt, verdampft. Die verflüssigte gasförmige Fraktion wird ebenfalls unterkühlt, entspannt und gegen Erdgas und sich selbst verdampft, wodurch das Erdgas und die verflüssigte gasförmige Fraktion unterkühlt werden. Nach der Verdampfung werden beide Fraktionen gemeinsam erneut dem Kreislaufkompressor des Gemischkreislaufes zugeführt. (DT-OS 1 960 301.).

Dieses bekannte Verfahren ist energetisch ungünstig, da insbesondere der Wärmeumsatz im Gemischkreislauf sehr groß ist. Die gesamte zur Unterkühlung bzw. zur Verflüssigung und Unterkühlung der bei der Phasentrennung anfallenden Fraktionen erforderliche Kälte muß zusätzlich zu der zum Verflüssigen und Unterkühlen des Erdgases erforderlichen Kälte durch den Kreislauf aufgebracht werden. Hinzu kommt, daß notwendigerweise die Verdampfung der beiden Fraktionen bei relativ niedrigem Druck stattfinden muß, mit der Folge, daß der Saugdruck des Kreislaufkompressors niedrig und

609810/0132

somit dessen effektive Verdichtungsarbeit hoch ist. Außerdem hat es sich gezeigt, daß aufgrund der Tatsache, daß in den kältesten Wärmeaustauschern ein flüssiges Gemisch verdampft wird, der Druckabfall in diesen Wärmeaustauschern nachteilig hoch ist.

Auch der apparative Aufwand zur Durchführung des bekannten Verfahrens ist sehr hoch, da im Bereich der Vorkühlung zur Erreichung einer einigermaßen guten Annäherung der Anwärmkurve des Propans an die Abkühlkurve des Erdgases mindestens drei Entspannungsstufen mit entsprechend vielen Entspannungsventilen und Wärmeaustauschern erforderlich sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und doch energiegünstiges Verfahren zum Verflüssigen und Unterkühlen eines tiefsiedenden Gases zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Abkühlung und zumindest teilweise Verflüssigung des Gases im Wärmeaustausch mit einem flüssigen Mehrkomponentengemisch und die vollständige Verflüssigung und Unterkühlung des Gases im Wärmeaustausch mit einem entspannten gasförmigen Kältemittel erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl aus apparativer als auch energetischer Sicht sehr vorteilhaft. Durch die Ver-

609810/0132

wendung eines Gemischkreislaufes zur Vorkühlung und zumindest teilweisen Verflüssigung des Gases kann an das zu verflüssigende Gas mittels eines einzigen Kreislaufes bei konstantem Druck über eine große Temperaturdifferenz hinweg Kälte abgegeben werden. Dies ist bei dem bekannten Verfahren nicht der Fall. Hier sind zur Überbrückung einer ähnlichen Temperaturdifferenz mehrere voneinander verschiedene Druckstufen und dem zufolge auch mehrere Entspannungsventile und Wärmeaustauscher erforderlich. Hinzu kommt, daß beim Gegenstand der Erfindung im Bereich der Abkühlung und Verflüssigung des tiefsiedenden Gases die Verdampfung des flüssigen Mehrkomponentengemisches nicht bei konstanten sondern bei gleitenden Temperaturen stattfindet. Entsprechend dem Siedediagramm des Mehrkomponentengemisches ist dabei jeder Verdampfungstemperatur eine bestimmte Gemischzusammensetzung zugeordnet. Durch entsprechende Wahl des Verdampfungsdruckes und der Zusammensetzung des Mehrkomponentengemisches läßt sich der Temperaturbereich der Verdampfung daher sehr gut der Abkühlkurve des tiefsiedenden Gases anpassen. Die Temperaturdifferenzen in den Wärmeaustauschern sind klein und die Energieverluste daher gering.

Die Tiefkühlung des Gases, also dessen vollständige Verflüssigung und Unterkühlung, erfolgt gemäß der Erfindung im Wärmeaustausch mit einem gasförmigen Kältemittel, welches nach einem weiteren Merkmal mit Vorteil zunächst im Wärmeaustausch mit dem Mehrkomponentengemisch gekühlt und darauf-

hin arbeitsleistend entspannt wird. Durch diese Maßnahme läßt sich auch im tiefsten Temperaturbereich eine sehr gute Anpassung der Anwärmkurve des Kältemittels an die Abkühlkurve des Gases zu erreichen, da beide Kurven in diesem Bereich relativ flach verlaufen und somit geringe Temperaturdifferenzen auch in dem kältesten Bereich gegeben sind. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß der Wärmeumsatz eines solchen Expanderkreislaufes relativ gering ist, da die gesamte durch die Entspannung erzeugte Kälte unmittelbar auf das zu behandelnde Gas übertragen werden kann. Es braucht nicht, wie es bei dem bekannten Verfahren der Fall ist, ein Teil der im Kreislauf erzeugten Kälte zur Verflüssigung und Unterkühlung des Kreislaufmediums selbst herangezogen werden. Darüberhinaus hat es sich gezeigt, daß im Gegensatz zu dem bekannten Verfahren die Druckverluste in dem Wärmeaustauscher, in dem die Anwärmung des entspannten gasförmigen Kältemittels erfolgt, sehr gering sind. Außerdem kann die Entspannung des gasförmigen Kältemittels auf einen relativ hohen Enddruck erfolgen, was sich wiederum vorteilhaft auf die benötigte Verdichtungsarbeit des Kreislaufkompressors auswirkt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders vorteilhaft zur Verflüssigung von Erdgas in sogenannten "Base-Load-Anlagen."

609810/0132

In diesem Falle wird zweckmäßigerweise ein Mehrkomponentengemisch verwendet, das sich aus Kohlenwasserstoffen mit einem, zwei, drei und vier und gegebenenfalls auch mehr Kohlenstoffatomen zusammensetzt, während als gasförmiges Kältemittel Stickstoff, also ein Gas, das tiefer als Erdgas siedet, in Frage kommt.

Weitere Erläuterungen zu der Erfindung sind den in den Figuren schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen zu entnehmen, wobei gleiche Vorrichtungsteile jeweils mit den gleichen Bezugsziffern dargestellt sind.

Es zeigen:

Figur 1 eine Ausführungsform der Erfindung zur Verflüssigung von Erdgas

Figur 2 eine weitere Ausführungsform

Figur 3 eine dritte Ausführungsform

Gemäß Figur 1, in der ein Ausführungsbeispiel der Erfindung zur Verflüssigung und Unterkühlung von Erdgas dargestellt ist, wird das zu behandelnde Erdgas unter einem Druck von etwa 50 ata über eine Leitung 1 der Anlage zugeführt. Nach seiner Abkühlung und vollständigen Verflüssigung in den Wärmeaustauschern 2 und 3 wird das Erdgas in einem Wärmeaustauscher

609810/0132

4 unterkühlt und über ein Ventil 5 in einen Speicherbehälter 6 entspannt. Das bei der Entspannung anfallende Flash-Gas wird in den Wärmeaustauschern 4, 3 und 2 gegen Erdgas angewärmt und über eine Leitung 7 als Brenngas aus der Anlage abgezogen.

Die für die Abkühlung und Verflüssigung des Erdgases erforderliche Kälte wird durch einen Gemischkreislauf und die zur Unterkühlung erforderliche Kälte durch einen Stickstoffexpanderkreislauf zur Verfügung gestellt.

Im Gemischkreislauf wird ein aus Methan, Äthan, Propan und Butan bestehendes Mehrkomponentengemisch im Kreislaufkompressor 8 komprimiert, im Wasserkühler 9 teilweise kondensiert und im Abscheider 10 einer Phasentrennung unterzogen. Die im Abscheider 10 anfallende flüssige Fraktion wird im Ventil 11 entspannt und im Wärmeaustauscher 2 gegen abgekühltes Erdgas, gegen den Stickstoff des Expanderkreislaufes und gegen die im Abscheider 10 anfallende gasförmige Fraktion, die sich bei diesem Wärmeaustauscher verflüssigt, verdampft. Die im Abscheider 10 anfallende gasförmige Fraktion wird nach ihrer Verflüssigung im Wärmeaustauscher 2 im Wärmeaustauscher 3 gegen sich selbst unterkühlt, in einem Entspannungsventil 12 entspannt und im Wärmeaustauscher 3 gegen sich verflüssigendes Erdgas, gegen den Stickstoff des Expander-

kreislaufes und gegen sich selbst verdampft. Nach weiterer Anwärmung im Wärmeaustauscher 2 wird sie zusammen mit der flüssigen Fraktion aus dem Abscheider 10 erneut dem Kreislaufkompressor 8 zugeführt.

Innerhalb des Stickstoffexpanderkreislaufes wird der im Bremsgebläse 13 auf den erforderlichen Enddruck verdichtete und im Wasserkühler 14 gekühlte Stickstoff zunächst in den Wärmeaustauscher 2 und 3 gegen das Mehrkomponentengemisch und dann in einem weiteren Wärmeaustauscher 15 gegen sich selbst gekühlt. Daraufhin wird der Stickstoff in einer Turbine 16 arbeitsleistend entspannt und im Wärmeaustauscher 4 gegen Erdgas, das sich bei diesem Wärmeaustausch unterkühlt, angewärmt. Die durch die arbeitsleistende Entspannung in der Turbine 16 freigesetzte Energie wird unmittelbar auf das mit der Turbine 16 gekoppelte Bremsgebläse 13 übertragen. Im Wärmeaustauscher 15 wird der arbeitsleistend entspannte Stickstoff im Wärmeaustausch mit verdichtetem Stickstoff weiter angewärmt und der ersten Stufe 17 eines zweistufigen Kreislaufkompressors 18 zugeführt und auf einen mittleren Druck verdichtet. Daraufhin wird der Stickstoff zunächst im Wasserkühler 19 und daraufhin im Wärmeaustauscher 2 gegen das Mehrkomponentengemisch erneut gekühlt. Anschließend erfolgt die weitere Verdichtung des Stickstoffs in der zweiten Kompressionsstufe 20 des Kreislaufkompressors 18. Nach erneuter Kühlung im Wasserkühler 21 wird der Stickstoff nunmehr der Endverdichtung im Bremsgebläse 13 zugeleitet. Die Zwischenkühlung des Stickstoffs nach seiner Verdichtung in der ersten

609810/0132

Verdichtungsstufe 17 im Wärmeaustauscher 2 erweist sich als sehr vorteilhaft, da aufgrund des durch die Kühlung verringerten Volumenstromes sich der Energiebedarf der zweiten Verdichtungsstufe 20 erheblich verringert und dieser auch kleiner ausgelegt werden kann.

Es hat sich energetisch als besonders günstig erwiesen, daß Erdgas im Wärmeaustausch mit dem Mehrkomponentengemisch in den Wärmeaustauschern 2 und 3 bereits vollständig zu verflüssigen und den Stickstoffexpanderkreislauf ausschließlich zur Unterkühlung des Erdgases heranzuziehen.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in Figur 2 dargestellt. Ebenso wie im Ausführungsbeispiel nach Figur 1 erfolgt die Abkühlung und Verflüssigung des Erdgases in den Wärmeaustauschern 2 und 3 im Wärmeaustausch mit einem Gemischkreislauf und die Unterkühlung im Wärmeaustauscher 4 im Wärmeaustausch mit einem Stickstoffexpanderkreislauf, wobei nunmehr das Erdgas im Wärmeaustauscher 4 jedoch so stark unterkühlt wird, daß bei der anschließenden Entspannung im Ventil 5 kein Flash-Gas mehr anfällt. Im Unterschied zu Figur 1 erfolgt darüberhinaus in diesem Ausführungsbeispiel die Verdichtung des Stickstoffs im Kreislaufkompressor 18 einstufig.

Ein wesentlicher Unterschied beider Ausführungsformen liegt jedoch in der Konzeption des Gemischkreislaufes.

609810/0132

Gemäß Figur 2 erfolgt die Verdichtung des Mehrkomponentengemisches zweistufig in den Kompressionsstufen 22 und 23. Nach der ersten Verdichtungsstufe 23 wird das Mehrkomponentengemisch unter mittlerem Druck im Wasserkühler 24 partiell kondensiert und im Abscheider 25 einer Phasentrennung unterzogen. Die hierbei anfallende flüssige Fraktion wird im Wärmeaustauscher 2 gegen sich selbst unterkühlt, im Ventil 26 entspannt und daraufhin im Wärmeaustauscher 2 gegen den Stickstoff des Expanderkreislaufes, gegen Erdgas, gegen die gasförmige Fraktion aus dem Abscheider 25 und gegen sich selbst verdampft und angewärmt. Die im Abscheider 25 anfallende gasförmige Fraktion wird in der zweiten Kompressionsstufe 23 auf den Enddruck des Kreislaufes verdichtet, im Wasserkühler 27 gekühlt und im Wärmeaustauscher 2 verflüssigt. Daraufhin wird diese Fraktion im Wärmeaustauscher 3 unterkühlt, im Ventil 28 entspannt und im Wärmeaustauscher 3 gegen den Stickstoffexpanderkreislauf, gegen sich verflüssigendes Erdgas und gegen sich selbst verdampft. Beide Fraktionen werden gemeinsam nunmehr erneut der ersten Kompressionsstufe 22 des Kreislaufkompressors zugeführt. Durch die beschriebene Konzeption ergeben sich folgende Vorteile: Durch die partielle Kondensation und Phasentrennung des Mehrkomponentengemisches bereits nach der ersten Kompressionsstufe, also bei Zwischendruck, kann das Mehrkomponentengemisch im verstärkten Maße mit höhersiedenden Kohlenwasserstoffen,

609810/0132

wie z.B. Propan, Butan und gegebenenfalls noch höhersiedenden, angereichert werden, was sich wegen der relativ großen Verdampfungswärmen dieser höhersiedenden Kohlenwasserstoffe vorteilhaft auf die Kälteleistung des Kreislaufes auswirkt. Es hat sich gezeigt, daß eine solche Erhöhung der Konzentration des Mehrkomponentengemisches an höheren Kohlenwasserstoffen bei einem Gemischkreislauf gemäß Figur 1 nicht ohne weiteres möglich ist. Hier würden bei einer Konzentrationserhöhung höhere Kohlenwasserstoffe in den tiefsten Temperaturbereich des Kreislaufes mitgeschleppt, wodurch die Verdampfungstemperatur in diesem Bereich in unerwünschter Weise erhöht würde und gegebenenfalls durch Festauscheidungen Verstopfungen in den entsprechenden Wärmeaustauscherquerschnitten auftreten könnten. Durch die partielle Kondensation und Abtrennung der höher siedenden Kohlenwasserstoffe bereits nach der Zwischenverdichtung hingegen wird der Partialdruck dieser Kohlenwasserstoffe in dem in die tieferen Temperaturbereiche gelangenden Mehrkomponentengemisch so gering gehalten, daß dort keine unerwünschte Erhöhung der Verdampfungstemperatur auftritt.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in Figur 3 dargestellt.

Gemäß dieser Figur erfolgt die Abkühlung und Verflüssigung des über Leitung 1 einziehenden Erdgases in den Wärmeaus-

609810/0132

tauschern 2, 3 und 29 gegen verdampfendes Mehrkomponentengemisch und die Unterkühlung im Wärmeaustauscher 4 gegen arbeitstaugend entspannten Stickstoff. Der Stickstoffexpanderkreislauf ähnelt sehr stark dem in Figur 2 dargestellten. Allerdings erfolgt hier die tiefste Abkühlung des Stickstoffs vor seiner Entspannung in der Turbine 16 im Wärmeaustausch mit Mehrkomponentengemisch, welches im Wärmeaustauscher 29 verdampft.

Der Gemischkreislauf gemäß der Figur 3 unterscheidet sich von dem in Figur 2 beschriebenen im wesentlichen dadurch, daß die bei der Zwischenkondensation des Mehrkomponentengemisches im Abscheider 25 anfallende gasförmige Fraktion nicht direkt in der Zweiten Kompressionsstufe 23 zugeführt, sondern im Wärmeaustauscher 2 nochmals partiell kondensiert und im Abscheider 30 einer weiteren Phasentrennung unterzogen wird. Die hierbei anfallende flüssige Fraktion wird im Wärmeaustauscher 3 unterkühlt und im Ventil 31 entspannt, während die im Abscheider 30 anfallende gasförmige Fraktion nunmehr in der zweiten Kompressionsstufe 23 auf den Kreislaufdruck verdichtet wird. Diese Fraktion wird in den Wärmeaustauschern 2, 3 und 29 verflüssigt und unterkühlt, im Ventil 32 entspannt und im Wärmeaustauscher 29 gegen den Stickstoff des Expanderkreislaufes gegen Erdgas und gegen sich selbst verdampft.

609810/0132

H 823Patentansprüche

1. Verfahren zum Verflüssigen und Unterkühlen eines tief-siedenden Gases durch Kühlung mit in mehreren Kältekreis-läufen geführten Kältemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung und zumindest teilweise Verflüssigung des Gases im Wärmeaustausch mit einem flüssigen Mehrkomponenten-gemisch und die vollständige Verflüssigung und Unterkühlung des Gases im Wärmeaustausch mit einem entspannten gasförmigen Kältemittel erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Kältemittel nach seiner Verdichtung im Wärmeaus-tausch mit dem Mehrkomponentengemisch gekühlt und daraufhin arbeitsleistend entspannt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeich-net, daß die Verdichtung des gasförmigen Kältemittels mehr-stufig erfolgt und daß zumindest nach einer Verdichtungs-stufe das gasförmige Kältemittel im Wärmeaustausch mit dem Mehrkomponentengemisch gekühlt wird.

609810/0132

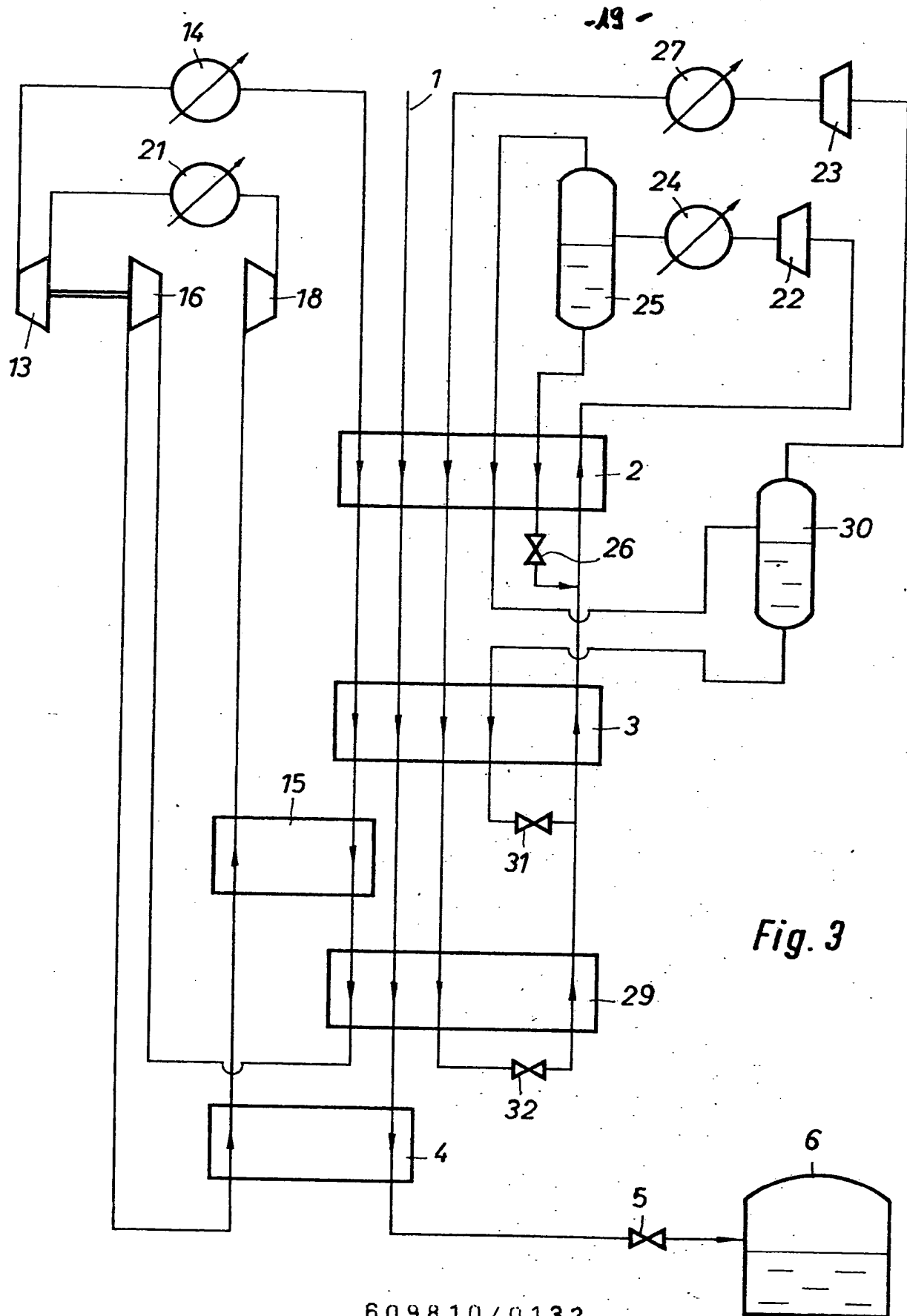
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als gasförmiges Kältemittel ein Gas verwendet wird, dessen Siedepunkt tiefer liegt, als der Siedepunkt des zu verflüssigenden Gases.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das zu verflüssigende tiefsiedende Gas Erdgas und das gasförmige Kältemittel Stickstoff ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das zu verflüssigende tiefsiedende Gas im Wärmeaustausch mit dem Mehrkomponentengemisch vollständig verflüssigt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mehrkomponentengemisch nach seiner mindestens einstufigen Verdichtung in mindestens einer Kondensationsstufe partiell kondensiert wird und daß die in jeder Kondensationsstufe anfallende gasförmige Fraktion abgetrennt und im Wärmeaustausch mit der entspannten flüssigen Fraktion verflüssigt wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die in jeder Kondensationsstufe anfallenden Fraktionen vor ihrer Entspannung unterkühlt werden.

609810/0132

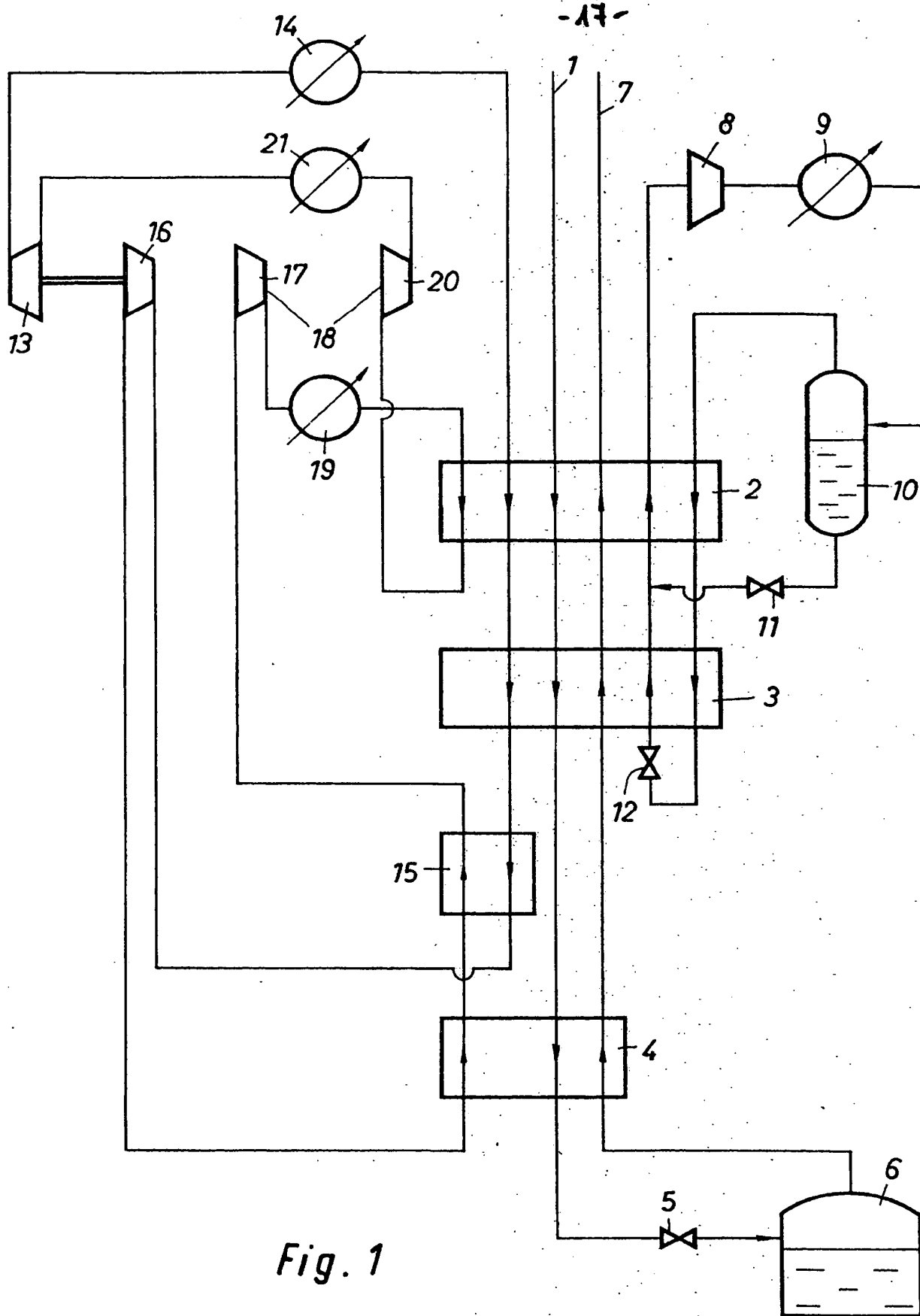
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtung des Mehrkomponentengemisches zweistufig erfolgt, daß das nach der ersten Verdichtungsstufe anfallende Mehrkomponentengemisch partiell kondensiert und einer Phasentrennung unterzogen wird und daß die bei der Phasentrennung anfallende flüssige Fraktion unterkühlt und entspannt wird, während die bei der Phasentrennung anfallende gasförmige Fraktion unmittelbar der zweiten Verdichtungsstufe zugeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der partiellen Kondensation anfallende gasförmige Fraktion im Wärmeaustausch mit der entspannten flüssigen Fraktion partiell kondensiert wird und daß die hierbei anfallende flüssige Fraktion unterkühlt und entspannt wird, während die hierbei anfallende gasförmige Fraktion unmittelbar der zweiten Verdichtungsstufe zugeführt wird.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Mehrkomponentengemisch aus Kohlenwasserstoffen mit einem, zwei, drei, vier und gegebenenfalls auch fünf und mehr Kohlenstoffatomen besteht.

609810/132

16
Leerseite



609810/0132

*Fig. 1*

609810/0132

-18-

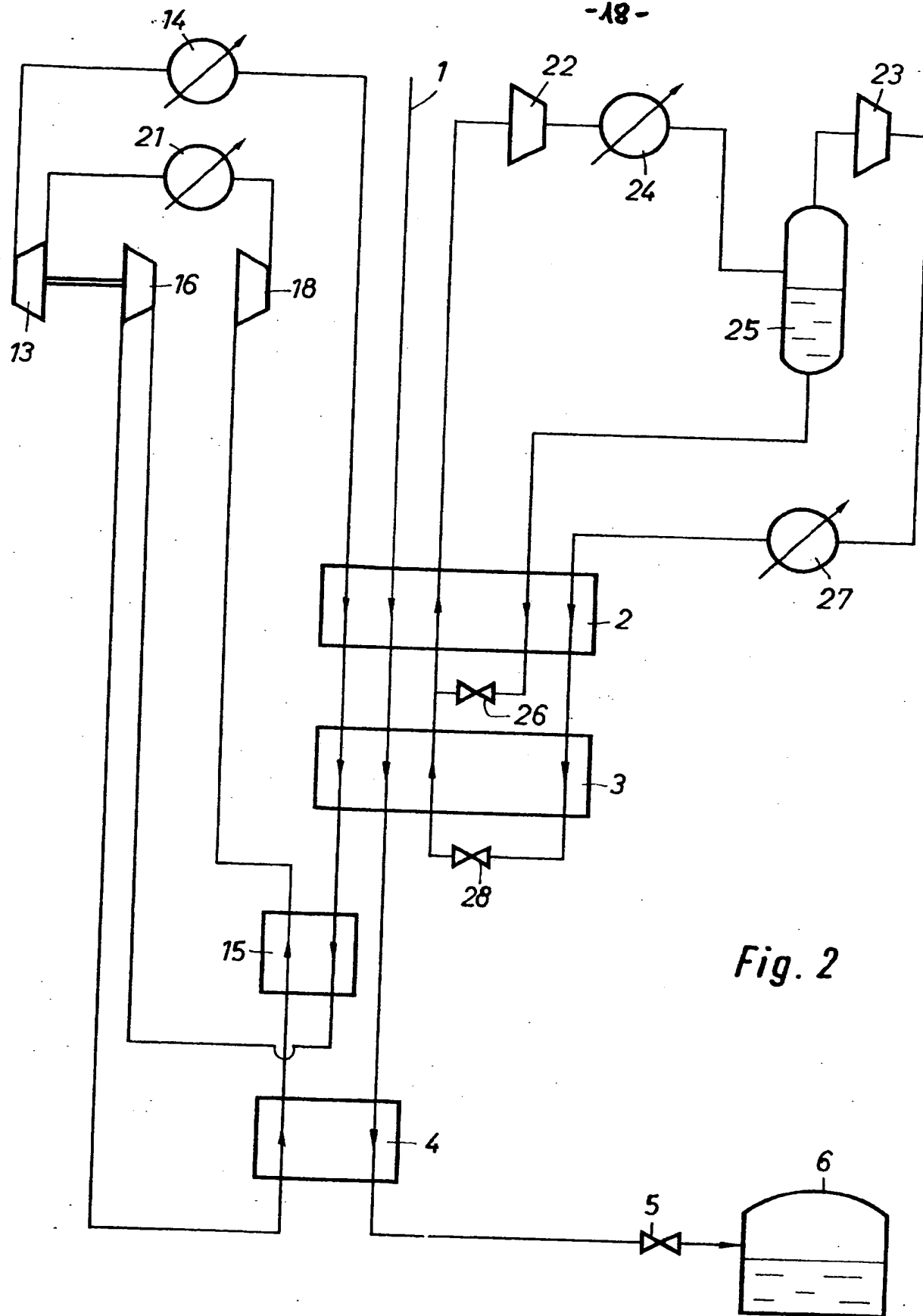


Fig. 2

609810/0132

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)